

Novel sulfonium salts with oxoindanyl, tetralonyl or chromanonyl groups are useful as photoacid producers in chemically-amplified positive and negative photoresists processed at far-to-vacuum UV wavelengths

Publication number: DE10054550

Publication date: 2001-05-31

Inventor: MAEDA KATSUMI (JP); IWASA SHIGEYUKI (JP);
NAKANO KAICHIRO (JP); HASEGAWA ETSUO (JP)

Applicant: NIPPON ELECTRIC CO (JP)

Classification:

- International: C07C381/12; C07D311/22; C07D333/46; C07D335/02;
G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; C07C381/00;
C07D311/00; C07D333/00; C07D335/00; G03F7/004;
G03F7/038; G03F7/039; (IPC1-7): C07C323/22;
C07D311/22; C07D333/46; C07D335/02; G03F7/039;
G03F7/20

- European: C07C381/12; C07D311/22; C07D333/46; C07D335/02;
G03F7/004D; G03F7/038; G03F7/039

Application number: DE20001054550 20001101

Priority number(s): JP19990310827 19991101; JP20000033562 20000210

Report a data error here

Abstract of DE10054550

Sulfonium salts with oxoindanyl, tetralonyl or chromanonyl groups in place of phenyl groups of known triphenylsulfonium salts are new. Sulfonium salts of formula (I) with oxoindanyl, tetralonyl or chromanonyl groups phenyl groups of known triphenylsulfonium salts are new. where R<1> and R<2> = alkyl, monocycloalkyl or cyclic alkyl network, optionally such that the saturated alkyl groups form a ring or together form a ring substituted by an oxo group; R<3> - R<6> = H, halogen, alkyl or alkoxy of 1-4C; X = -CH2-, -C2H4- or -OCH2-, the oxy group being bonded to the benzene ring; and Y = a counterion. An Independent claim is included for production of patterns on a substrate using such photoresists by exposure through a photomask with light of wavelength 130-220nm (especially an ArF- or F2-excimer laser), heating the photoresist and then developing it.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 54 550 A 1

21 Aktenzeichen: 100 54 550.5
22 Anmeldetag: 1. 11. 2000
43 Offenlegungstag: 31. 5. 2001

61 Int. Cl.⁷:
C 07 C 323/22
C 07 D 311/22
C 07 D 333/46
G 03 F 7/039
G 03 F 7/20
C 07 D 335/02

DE 100 54 550 A 1

30 Unionspriorität:
11-310827 01. 11. 1999 JP
00-33562 10. 02. 2000 JP

71 Anmelder:
NEC Corp., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Wenzel & Kalkoff, 22143 Hamburg

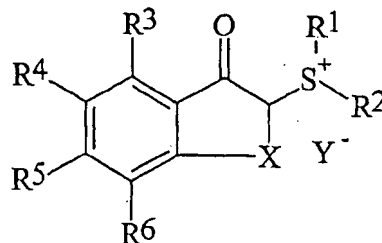
72 Erfinder:
Maeda, Katsumi, Tokio/Tokyo, JP; Iwasa, Shigeyuki,
Tokio/Tokyo, JP; Nakano, Kaichiro, Tokio/Tokyo, JP;
Hasegawa, Etsuo, Tokio/Tokyo, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Sulfoniumsalz-Verbindung, Photoresist-Zusammensetzung und Verfahren zur Muster-/Strukturerzeugung unter Verwendung derselben

57 Eine durch die allgemeine Formel (I) beschriebene Sulfoniumsalz-Verbindung, eine die Sulfoniumsalz-Verbindung enthaltende Photoresist-Zusammensetzung und ein Verfahren zur Muster- bzw. Strukturerzeugung durch Verwenden der Sulfoniumsalz-Verbindung. In der allgemeinen Formel (I) werden R¹ und R² unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus einer linearen Alkylgruppe, einer verzweigten Alkylgruppe, einer monocyclischen Alkylgruppe und einer vernetzten cyclischen Alkylgruppe, ausgewählt, oder R¹ und R² mit der gesättigten Alkylgruppe sind aneinander gebunden und bilden einen Ring, oder R¹ und R² sind aneinander gebunden und bilden einen Ring, der eine substituierte Oxogruppe enthält; R³, R⁴, R⁵ und R⁶ werden unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Alkylgruppe und einer Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ausgewählt; X wird aus der Gruppe, bestehend aus -CH₂-, -C₂H₄- und -OCH₂- (worin die Oxygruppe an den Benzolring gebunden ist), ausgewählt und Y ist ein Gegenion.



(I)

DE 100 54 550 A 1

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

a) Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Sulfoniumsalz-Verbindung, die als Photosäure-Erzeuger für ein chemisch verstärktes Photoresist-Material verwendbar ist, eine chemisch verstärkte Photoresist-Zusammensetzung unter Benutzung der neuen Sulfoniumsalz-Verbindung als Photosäure-Erzeuger und ein Verfahren zur Muster-/Strukturerzeugung durch die Verwendung der Photoresist-Zusammensetzung. Konkreter genommen betrifft die vorliegende Erfindung die neue Sulfoniumsalz-Verbindung beim geeigneten Einsatz als Photosäure-Erzeuger für das chemisch verstärkte Photoresist-Material, das eine Belichtungswellenlänge in einem Bereich von fernem UV bis zum Vakuum-UV mit einer Wellenlänge zwischen 130 nm und 220 nm aufweist.

b) Beschreibung des Standes der Technik

In einem hochintegrierten Schaltelement, z. B. in einem Halbleiterbauelement wie einem DRAM (dynamic random access memory), sind höhere Dichte, höhere Integration oder höhere Geschwindigkeit erforderlich. Damit einhergehend ist die Einführung von Feinverarbeitungstechnologie in der Größenordnung von halben Halbmikrometern, z. B. die photolithographische Technologie zum Bilden von feinen Mustern, auf dem Gebiet der Herstellung von elektronischen Geräten immer dringender erforderlich.

Ein Verfahren zur Implementierung der Feinmuster in die photolithographische Technologie beinhaltet die Verringerung der Wellenlänge des belichtenden Strahls, der zur Ausbildung des Resistmusters benutzt wird. Allgemein kann der Grad der optischen Auflösung (R) durch die Rayleigh-Gleichung $R = k \cdot \lambda / NA$ wiedergegeben werden (worin λ die Wellenlänge eines belichtenden Strahls ist, NA eine numerische Apertur und "k" ein Verfahrensfaktor ist). Um die Bildung von Feinstrukturen zu fördern, wird eine höhere optische Auflösung im optischen System benötigt, oder die Wellenlänge " λ " des Belichtungsstrahls wird verringert, um den Grad der Auflösung "R" des optischen Systems zu herabzusetzen.

Bei der Herstellung eines DRAM mit 256 Megabits z. B. ist ein Zeile/Raum-Auflösungsgrad mit einer minimalen Strukturdimension von 0,22 μm erforderlich, und ein KrF-Excimer-Laser (Wellenlänge: 248 nm) wird als Lichtquelle verwendet. Bei der Herstellung eines fortgeschrittenen DRAM mit 1 Gigabit oder mehr wird die Strukturdimension 0,15 μm oder weniger, was feinere Verarbeitungstechnik erfordert, und ein ArF-Excimer-Laser (Wellenlänge: 193 nm) und ein F₂-Excimer-Laser (Wellenlänge: 157 nm) mit einer kürzeren Wellenlänge (ferne UV-Strahlung und Vakuum-UV-Strahlung) werden wirkungsvoll genutzt und sind erforderlich. Zur Zeit wird die Lithographie unter Benutzung des ArF-Excimer-Lasers eingehend erforscht [s. Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, S. 387-397 (1996)].

Beim Gebrauch des ArF-Excimer-Lasers und des F₂-Excimer-Lasers ist zusätzlich zur höheren Auflösung in Reaktion auf die Feinverarbeitungsdimension bei der Entwicklung eines Resists eine höhere Lichtempfindlichkeit gewünscht, weil die Lebensdauer eines Gases in diesen Lasern kurz und der durch einen Laserstrahl hervorgerufene Schaden einer Linse groß ist. Ein chemisch verstärkter Photoresist unter Benutzung eines Photosäure-Erzeugers als sensibilisiertes Material, um höhere Empfindlichkeit des Resists zu erreichen, ist bekannt. Ein repräsentatives Beispiel wird in JP-A-2(1990)-27660 beschrieben, worin ein durch Kombination von Poly(p-tert-butoxy-carbonyloxy- α -methylstyrol) und Triphenylsulfoniumhexafluorarsenat als Photosäure-Erzeuger gebildeter Resist gezeigt ist. Der chemisch verstärkte Photoresist wird zur Zeit für den KrF-Excimer-Laser benutzt [s. z. B. Hiroshi Ito und C. Grantwilson, American Chemical Society Symposium Series, Vol. 242, S. 11-23 (1984)].

Der chemisch verstärkte Photoresist erzeugt bei Einstrahlen von Licht typischerweise eine Protonsäure aus dem darin enthaltenen Photosäure-Erzeuger, und die Protonsäure reagiert in Anwesenheit einer Säure als Katalysator durch thermisches Behandeln nach der Belichtung mit dem Resistharz. Durch die Säurekatalyse kann eine deutlich höhere Empfindlichkeit, verglichen mit einem herkömmlichen Resist, erhalten werden; der eine Photoreaktionsausbeute (Reaktion pro Photon) von 1 oder weniger hat. Die meisten zur Zeit entwickelten Resists sind chemisch verstärkt. Ein Beispiel eines zur Zeit benutzten Photosäure-Erzeugers ist ein von J. V. Crivello entwickeltes Derivat eines Triphenylsulfoniumsalzes, das in J. Org. Chem., Vol. 43, No. 15, S. 3055-3058 (1978) beschrieben ist.

Ein repräsentatives Beispiel des zur Zeit benutzten Photosäure-Erzeugers im chemisch verstärkten Resist für den bereits vorgeschlagenen ArF-Excimer-Laser ist das Derivat eines Triphenylsulfoniumsalzes [s. z. B. Nozaki et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 10, No. 4, S. 545-550 (1997) oder Yamachika et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 12, No. 4, S. 553-560 (1999)]. Da diese Triphenylsulfoniumsalz-Derivate jedoch Licht einer Wellenlänge von 220 nm oder weniger stark absorbieren, wird bei Benutzung des Triphenylsulfoniumsalz-Derivats als Photosäure-Erzeuger die Durchlässigkeit/Transparenz des Resists reduziert und die Auflösung verringert [s. z. B. Takuya Naito, 8th Optical Reaction and Electronic Material Research Course, Lecture Brief, S. 16-18 (1999)].

Eines der zur Zeit untersuchten technischen Probleme in der Entwicklung von Resistmaterial, geeignet zur Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 130 bis 220 nm, das z. B. im ArF-Excimer-Laser benutzt wird, ist dementsprechend die Entwicklung eines Photosäure-Erzeugers, der eine höhere Photoreaktionsausbeute (Effizienz der Photosäure-Erzeugung) und eine höhere Durchlässigkeit für UV-Licht einer Wellenlänge von 220 nm oder weniger aufweist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

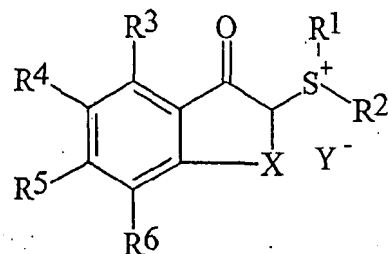
Im Licht des Vorangegangenen ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines neuen Photosäure-Erzeugers oder einer neuen Sulfoniumsalz-Verbindung, die in einem chemisch verstärkten Resistmaterial verwendet wer-

den, das geeignet für Licht einer Wellenlänge von 130 bis 220 nm ist, wie es z. B. im ArF-Excimer-Laser benutzt wird; genauer die Bereitstellung des neuen Photosäure-Erzeugers, der eine höhere Durchlässigkeit für UV-Strahlung einer Wellenlänge von 220 nm oder weniger und eine höhere Photoreaktions-Ausbeute (Effizienz der Photosäure-Erzeugung) aufweist.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer chemisch verstärkten Resist-Zusammensetzung, die den neuen Photosäure-Erzeuger enthält.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Muster-/Strukturierung durch Verwendung der Photoresist-Zusammensetzung.

Die vorliegende Erfindung stellt in einem ersten Aspekt eine Sulfoniumsalz-Verbindung bereit, die durch die allgemeine Formel (I) beschrieben wird,



(I)

wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe gewählt sind, die aus einer linearen Alkylgruppe, einer verzweigten Alkylgruppe, einer monocyclischen Alkylgruppe und einer vernetzten cyclischen Alkylgruppe besteht, oder R^1 und R^2 , gesättigte Alkylgruppen aufweisend, miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sind, oder R^1 und R^2 miteinander unter Bildung eines Rings, der eine substituierte Oxogruppe enthält, verbunden sind; R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Alkylgruppe oder einer Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen besteht; X aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ und $-OCH_2-$ (worin die Oxygruppe an den Benzolring gebunden ist) ausgewählt ist; und Y^- ein Gegenion ist.

Die vorliegende Erfindung stellt in einem zweiten Aspekt weiterhin ein Verfahren bereit, das folgende Schritte enthält: Bildung einer Photoresist-Schicht(/-Lage) durch Auftragen der oben beschriebenen Sulfoniumsalz-Verbindung der vorliegenden Erfindung als positives Photoresistmaterial oder als negatives Photoresistmaterial auf einer darunterliegenden Schicht(/Lage), auf die ein Muster aufgebracht werden soll; Übertragen eines gewünschten Musters auf den Photoresist-Film(/-Schicht) auf einer Photoresistzusammensetzung durch Bestrahlen der Photoresist-Schicht mit Licht einer Wellenlänge zwischen 130 und 220 nm; Erhitzen der Photoresist-Schicht(/-Lage); und Entwickeln der Photoresist-Schicht, um ein Photoresist-Muster zu erzeugen.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung kann die Sulfoniumsalz-Verbindung mit einer 1-Oxindan-2-yl-Gruppe oder einer ähnlichen Gruppe als Photosäure-Erzeuger benutzt werden, der eine hervorragende Durchlässigkeit für Licht im Bereich von fernem UV bis Vakuum-UV mit einer Wellenlänge zwischen 130 nm und 220 nm besitzt. Dementsprechend hat die Photoresistverbindung, in der die Sulfoniumsalz-Verbindung der vorliegenden Erfindung als Photosäure-Erzeuger verwendet wird, eine höhere Empfindlichkeit und eine höhere Auflösung, bezogen auf das einstrahlende Licht im Bereich von fernem UV bis Vakuum-UV mit einer Wellenlänge zwischen 130 nm und 220 nm, wodurch die Bildung eines feinen Musters bei der Herstellung eines Halbleiterbauelements vereinfacht wird.

Die oben genannten und andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die folgende Beschreibung verdeutlicht.

BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

Nachdem verschiedene neue Sulfoniumsalz-Verbindungen hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht wurden, stellten die Erfinder der vorliegenden Erfindung fest, daß eine Sulfoniumsalz-Verbindung der folgenden allgemeinen Formel (I), die anstelle der verschiedenen Phenylgruppen einer herkömmlichen Triphenylsulfoniumsalz-Verbindung eine 1-Oxindan-2-yl-Gruppe, verschiedene substituierte 1-Oxindan-2-yl-Gruppen, eine 1-Tetralon-2-yl-Gruppe, verschiedene substituierte 1-Tetralon-2-yl-Gruppen, eine 4-Chromanon-2-yl-Gruppe oder verschiedene substituierte 4-Chromanon-2-yl-Gruppen enthält, eine höhere Photoreaktionsausbeute (Effizienz der Photosäure-Erzeugung) und eine hervorragende Transparenz bezogen auf ultraviolettes Licht einer Wellenlänge von 220 nm oder weniger besitzt, und sind zur vorliegenden Erfindung gelangt.

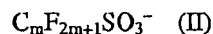
Die Sulfoniumsalz-Verbindung der vorliegenden Erfindung weist eine Struktur auf, die durch die obige allgemeine Formel (I) festgelegt ist und eine cyclische Gruppe enthält, die zur Gruppe bestehend aus 1-Oxindan-2-yl-Gruppe, verschiedene substituierte 1-Oxindan-2-yl-Gruppen, eine 1-Tetralon-2-yl-Gruppe, verschiedene substituierte 1-Tetralon-2-yl-Gruppen, eine 4-Chromanon-2-yl-Gruppe und verschiedene substituierte 4-Chromanon-2-yl-Gruppen, verschiedene Alkylgruppen, bezeichnet als R^1 und R^2 , gehört. Die Bestrahlung wird durch die von den Ringgruppen erzeugte Absorption durchgeführt. Da die von den restlichen R^1 - und R^2 -Gruppen stammende übrige Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 130 und 220 nm recht klein ist, zeigt die Sulfoniumsalz-Verbindung der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Durchlässigkeit bezogen auf UV-Licht der Wellenlänge 220 nm oder weniger. Zusätzlich wird die Ausbeute an Protonsäure (H^+Y^-), die während der Bestrahlung erzeugt wird, auf einem hohen Niveau gehalten. Die Reaktion, die im chemisch verstärkten Photoresist-Material stattfindet, oder die säurekatalysierte Reaktion im Resistharz, die durch die Protonsäure (H^+Y^-) katalysiert wird, ist unverändert. Die hervorragende Durchlässigkeit der Sulfoniumsalz-Verbindung der vorliegenden Erfindung, bezogen auf UV-Licht der Wellenlänge 220 nm oder weniger, ermöglicht es dem belichten-

den Strahl, gleichmäßig tief in den Resistfilm einzudringen. Entsprechend wird die Protonsäure innerhalb einer jeden Schichttiefe des Filmes gleichmäßig erzeugt, was eine höhere Auflösung während der Musterübertragung bewirkt.

In der Sulfoniumsalz-Verbindung der vorliegenden Erfindung können die Substituenten R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine lineare Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl, eine verzweigte Alkylgruppe wie Isopropyl, Isobutyl und tert-Butyl, eine monocyclische Cycloalkylgruppe wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, und eine verbrückte Alkylgruppe wie Norbornyl, Isobornyl, Adamantyl, Tricyclodecyl und Tetracyclododecyl sein. Zusätzlich können R^1 und R^2 aneinander gebunden sein und einen Ring oder eine die genannten Kohlenstoffgerüste enthaltene bivalente Gruppe " $-R^1-R^2-$ " bilden. Ein Beispiel einer bivalenten Gruppe umfaßt eine Alkylengruppe wie Tetramethylen und Pentamethylen und eine Oxoalkylengruppe wie 2-Oxotetramethylen und 3-Oxopentamethylen, die durch Oxo-Substitution der Alkylgruppe erhalten wird. Der Ring, der durch die bivalente Gruppe " $-R^1-R^2-$ " mit dem Schwefelatom "S" gebildet wird, kann ein 4- bis 8-gliedriger Ring sein, insbesondere bevorzugt ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Die bevorzugte Gruppe ist nicht auf die oben genannten beschränkt.

R^3 bis R^6 in der cyclischen Gruppe der allgemeinen Formel (I) oder der 1-Oxoindan-2-yl-Gruppe, der 1-Tetralon-2-yl-Gruppe oder der 4-Chromanon-2-yl-Gruppe enthalten beispielsweise ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Das Halogenatom umfaßt ein Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodatom. Die Alkylgruppe umfaßt Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und tert-Butyl. Die Alkoxygruppe umfaßt Methoxy, Ethoxy und Butoxy. Die bevorzugte Gruppe für R^3 bis R^6 ist nicht hierauf beschränkt.

Ein Beispiel für das Gegenion Y^- in der Sulfoniumsalz-Verbindung der allgemeinen Formel (I) wird während der Belichtung in eine Protonsäure (H^+-Y^-) umgewandelt. Die tatsächliche Katalyse wird durch das jeweils benutzte Resistharz bestimmt. Entsprechend kann die anionische Komponente Y^- , die herkömmlicherweise in dieser Art von Photosäure-Erzeuger benutzt wird, entsprechend dem Resistharz ausgesucht werden. Konkreter ist ein geeignetes Beispiel dafür ein durch die allgemeine Formel (II) beschriebenes Perfluoralkylsulfonat-Ion (wobei m eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 9 ist),



wie $CF_3SO_3^-$ (Trifluormethansulfonat-Ion), $C_4F_9SO_3^-$ (Nonafluorbutansulfonat-Ion) und $C_8F_{17}SO_3^-$ (Heptadecafluorocansulfonat-Ion). Das bevorzugte Perfluoralkylsulfonat-Ion ist nicht hierauf beschränkt. Ein geeignetes Beispiel für die anionische Komponente Y^- ist weiterhin ein durch die allgemeine Formel (III) beschriebenes Alkylsulfonat-Ion (wobei k eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 9 ist),



wie $CH_3SO_3^-$ (Methansulfonat-Ion), $C_2H_5SO_3^-$ (Ethansulfonat-Ion), $C_8H_{17}SO_3^-$ (1-Octansulfonat-Ion) und $C_9H_{19}SO_3^-$ (1-Nonansulfonat-Ion). Das bevorzugte Alkylsulfonat-Ion ist nicht hierauf beschränkt.

Ein geeignetes Beispiel für die anionische Komponente Y^- umfaßt weiterhin das Benzolsulfonat-Ion und ein Alkylbenzolsulfonat-Ion, das das p-Toluolsulfonat-Ion und das Xylolsulfonat-Ion umfaßt. Das bevorzugte Alkylbenzolsulfonat-Ion ist nicht darauf beschränkt.

Ein geeignetes Beispiel für die anionische Komponente Y^- ist weiterhin ein fluoriertes Benzolsulfonat-Ion wie 4-Fluorbenzolsulfonat und Pentafluorbenzolsulfonat. Das bevorzugte fluorierte Benzolsulfonat-Ion ist nicht hierauf beschränkt. Ein geeignetes Beispiel für die anionische Komponente Y^- umfaßt weiterhin ein fluoriertes Alkylbenzolsulfonat-Ion wie 4-Trifluormethylbenzolsulfonat und 3,5-Bis(trifluormethyl)benzolsulfonat. Das bevorzugte fluorierte Alkylbenzolsulfonat-Ion ist nicht hierauf beschränkt.

Ein geeignetes Beispiel für die anionische Komponente Y^- umfaßt weiterhin ein fluoriertes Ion wie BF_4^- (Tetrafluorborat-Ion), AsF_6^- (Hexafluorarsenat-Ion), SbF_6^- (Hexafluorantimonat-Ion), PF_6^- (Hexafluorphosphat-Ion), und ein Halogen-Ion wie Br^- (Bromid-Ion) und I^- (Iodid-Ion). Das bevorzugte anorganische Anion ist nicht hierauf beschränkt.

Das durch Y dargestellte Gegenion in der Sulfoniumsalz-Verbindung wird, wie oben beschrieben, während der Belichtung in die Protonsäure (H^+-Y^-) umgewandelt. Die Katalyse durch die Protonsäure muß aufrecht erhalten werden, und das Gegenion wird vorzugsweise so ausgewählt, daß die Protonsäure während des Erhitzens nach der Belichtung nicht verdampft oder verspritzt wird.

Die Photoresist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann positiv oder negativ sein. Die Zusammensetzung ist der chemisch verstärkte Resist, der als Hauptkomponenten die Sulfoniumsalz-Verbindung als Photosäure-Erzeuger, das als Resist benutzte Harz und ein Lösemittel zum Auflösen dieser Komponenten enthält. Im negativen Photoresist kann, ähnlich wie beim herkömmlichen negativen Photoresist, ein Vernetzer zugegeben werden, um das Unlöslichmachen des Harzes im bestrahlten Teil zu fördern.

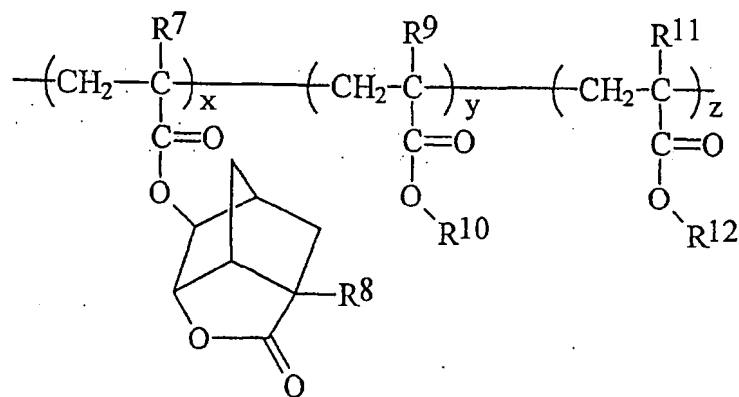
In der Photoresist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird das durch die allgemeine Formel (I) beschriebene Sulfoniumsalz als Photosäure-Erzeuger benutzt, wobei eine einzelne Verbindung oder eine Mischung einer Vielzahl an Verbindungen benutzt werden können. Im chemisch verstärkten Resist wird der Photosäure-Erzeuger in einem bestimmten Verhältnis, bezogen auf das Harz, zugefügt und gemischt, und die Rolle des Lösemittels ist, das Harz, den Photosäure-Erzeuger und die anderen Beimischungen gleichmäßig zu lösen. Das Lösemittel wird sinnvoll ausgesucht, um die Viskosität der Photoresist-Zusammensetzung einzustellen, so daß diese in einem bestimmten Bereich eingesetzt werden kann. Normalerweise sind 0,2 bis 30 Gewichtsanteile, bevorzugt 1 bis 15 Gewichtsanteile des durch die allgemeine Formel (I) beschriebenen Sulfoniumsalzes, bezogen auf 100 Gewichtsanteile der gesamten Photoresist-Zusammensetzung ohne Lösemittel, angemessen. Eine ausreichende Empfindlichkeit wird bei 0,2 Gewichtsanteilen oder mehr erreicht, und die Muster-/Strukturherzeugung kann einfach durchgeführt werden. Ein gleichmäßig aufgetragener Film kann gebildet werden, und bei 30 Gewichtsanteilen oder weniger wird nach der Entwicklung kaum Schlacke gebildet. Der Gewichtsanteil der Sulfoniumsalz-Verbindung kann je nach Art des benutzten Resistharzes und der Reaktivität der durch

die Sulfoniumsalz-Verbindung gebildeten Protonsäure als saurer Katalysator ausgewählt werden.

In der positiven Photoresist-Zusammensetzung wird geeignetermaßen ein Harz benutzt, das sehr durchlässig für Licht im Bereich von fernem UV bis Vakuum-UV mit einer Wellenlänge zwischen 130 nm und 220 nm ist und in einer alkalischen Entwicklerlösung durch die Einwirkung der Säure gelöst werden kann. Normalerweise sind 60 bis 99,8, bevorzugt 75 bis 99 Gewichtsanteile des Harzes, bezogen auf 100 Gewichtsanteile der gesamten Photoresist-Zusammensetzung ohne Lösemittel, angemessen.

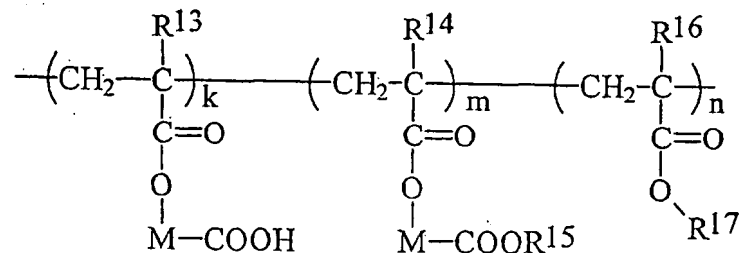
Das bevorzugt benutzte Harz in der positiven Photoresist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt die durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (IV), (V), (VI) und (VII) beschriebenen Harze.

Das Harz mit der allgemeinen Formel (IV) wird in JP-A-2000-26446 beschrieben, wobei R^7 , R^8 , R^9 und R^{11} Wasserstoffatome oder Methylgruppen sind, R^{10} ist eine durch Säure zersetzbare Gruppe oder eine verbrückte cyclische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen und einer durch Säure zersetzbaren Gruppe, R^{12} ist ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine verbrückte cyclische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen und einer Carboxylgruppe, x, y und z sind beliebige Zahlen, die die Beziehungen $x + y + z = 1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ und $0 \leq z < 1$ erfüllen, und das Massenmittel der Molmasse des Polymers ist 2000 bis 200000.



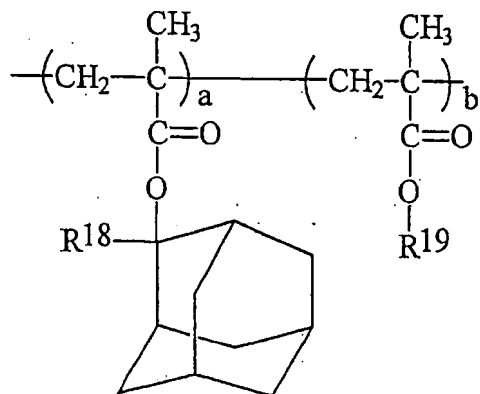
(IV)

Das Harz mit der allgemeinen Formel (V) wird im japanischen Patent Nr. 2856116 beschrieben, wobei R^{13} , R^{14} und R^{16} Wasserstoffatome oder Methylgruppen sind, M eine Gruppe mit einer verbrückten cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen ist, R^{15} eine durch Säure zersetzbare Gruppe ist, R^{17} ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, k, m und n beliebige Zahlen sind, die die Beziehungen $k + m + n = 1$, $0 < k < 1$, $0 < m < 1$ und $0 \leq n < 1$ erfüllen, und das Massenmittel der Molmasse des Polymers 2000 bis 200000 beträgt.



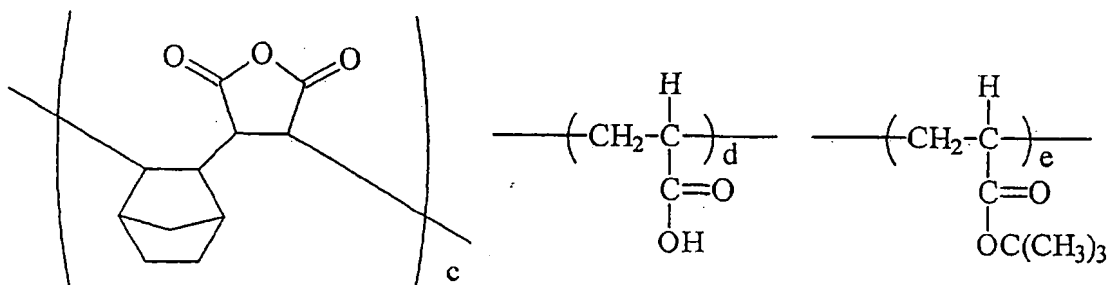
(V)

Das Harz mit der allgemeinen Formel (VI) wird im Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 10, No. 4, S. 545-550 (1997) beschrieben, wobei R^{18} eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist, R^{19} eine eine Laktonstrukture aufweisende Gruppe ist, a und b beliebige Zahlen sind, die die Beziehungen $a + b = 1$, $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$ erfüllen, und das Massenmittel der Molmasse des Polymers 2000 bis 200000 beträgt.



(VI)

Das Harz mit der allgemeinen Formel (VII) wird im Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 10, No. 3, S. 511-520 (1997) beschrieben, wobei c, d und e beliebige Zahlen sind, die die Beziehungen $c + d + e = 1$, $0 < c < 1$ und $0 \leq d < 1$ und $0 < e < 1$ erfüllen, und das Massenmittel der Molmasse des Polymers 2000 bis 200000 beträgt. Andere als die hierin beschriebenen positiven Harze können benutzt werden, soweit sie ähnlich hohe Durchlässigkeit und Reaktivität besitzen.

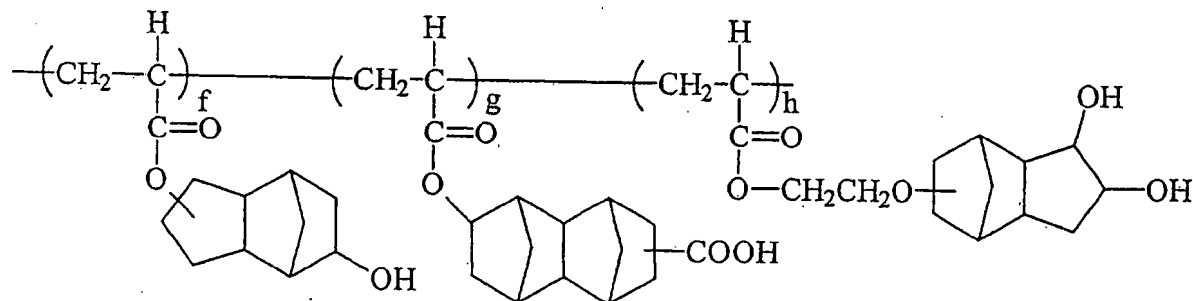


(VII)

In der negativen Photoresist-Zusammensetzung wird geeignetermaßen ein Harz benutzt, das sehr durchlässig für Licht im Bereich von fernem UV bis Vakuum-UV mit einer Wellenlänge zwischen 130 nm und 220 nm ist und in einer alkalischen Entwicklerlösung durch die Einwirkung der Säure unlöslich gemacht werden kann. Normalerweise sind 60 bis 99,8, bevorzugt 70 bis 99 Gewichtsanteile des Harzes, bezogen auf 100 Gewichtsanteile der gesamten Photoresist-Zusammensetzung ohne Lösemittel, angemessen.

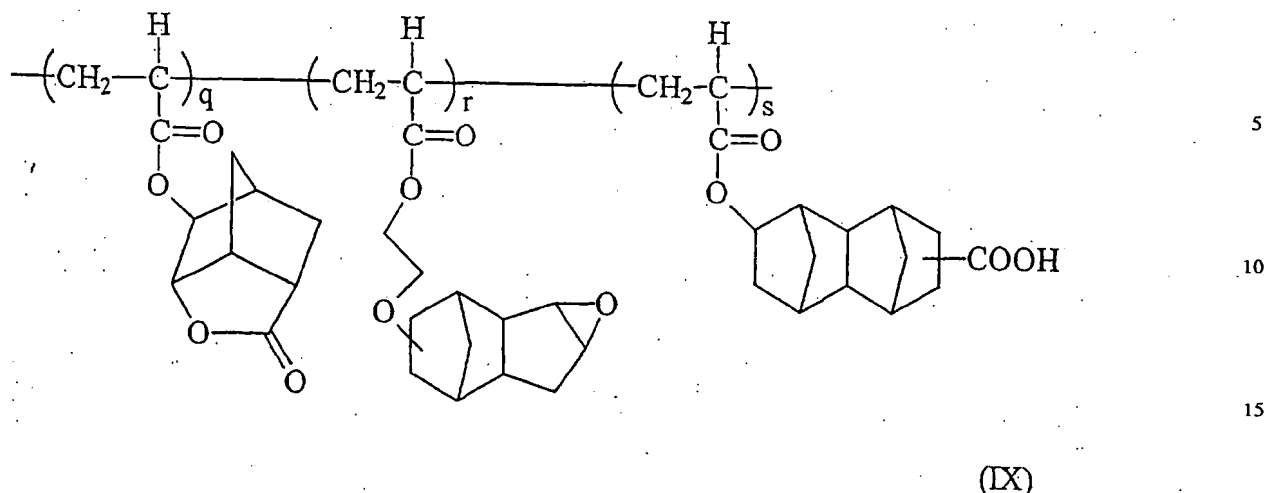
Das bevorzugt benutzte Harz in der negativen Photoresist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt die durch die nachfolgenden allgemeinen Formeln (VIII) und (IX) beschriebenen Harze.

Das Harz mit der allgemeinen Formel (VIII) wird im Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 12, No. 3, S. 487-492 (1999) beschrieben, wobei f, g und h beliebige Zahlen sind, die die Beziehungen $f + g + h = 1$, $0 \leq f < 1$, $0 < g < 1$ und $0 < h < 1$ erfüllen, und das Massenmittel der Molmasse des Polymers 2000 bis 200000 beträgt.



(VIII)

Im Harz mit der allgemeinen Formel (IX) sind q, r und s beliebige Zahlen, die die Beziehungen $q + r + s = 1$, $0 \leq q < 1$, $0 < r < 1$ und $0 < s < 1$ erfüllen, und das Massenmittel der Molmasse des Polymers ist 2000 bis 200000. Andere als die hierin beschriebenen negativen Resistharze können benutzt werden, soweit sie ähnlich hohe Durchlässigkeit und Reaktivität besitzen.



Ein Vernetzer kann zugefügt werden, um das Unlöslichmachen des Harzes im bestrahlten Teil zu fördern. Ein Beispiel eines bevorzugten Vernetzers umfaßt einen von Harnstoff-Melamin abgeleiteten Vernetzer wie Hexamethoxymethylmelamin, 1,3,4,6-Tetrakis(methoxymethyl)glycoluril, 1,3-Bis(methoxymethyl)-4,5-bis(methoxymethyl)-ethylenharnstoff oder 1,3-bis(methoxymethyl)harnstoff, und einen mehrwertigen Alkohol wie 2,3-Dihydroxy-5-hydroxymethylnorbornan, 1,4-Cyclohexandimethanol und 3,4,8(9)-Trihydroxytricyclodecan. Der bevorzugte Vernetzer ist nicht hierauf beschränkt. Es können ein einzelner Vernetzer oder eine Mischung einer Vielzahl von Vernetzern benutzt werden.

Die Photoresist-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält zusätzlich zum Harz und der Sulfoniumsalz-Verbindung eine geeignete Menge Lösemittel. Das Lösemittel kann ein beliebiges organisches Lösemittel sein, solange es die Harzkomponenten und die Sulfoniumsalz-Verbindung gleichmäßig löst und unter Verwendung der Photoresist-Zusammensetzung mittels eines Spincoating-Verfahrens einen gleichmäßig aufgetragenen Film erzeugt. Es kann nur ein einzelnes Lösemittel oder eine Mischung einer Vielzahl von Lösemitteln benutzt werden. Ein konkretes Beispiel davon umfaßt einen Alkohol wie n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert-Butanol, einen Ester wie Methylcellosolveacetat, Ethylcellosolveacetat, Propylenglycol-Monoethyletheracetat, Methylactat, Ethylactat, 2-Methoxybutylbutyrat, 2-Ethoxyethylbutyrat, Methylpyruvat, Ethylpyruvat, Methyl-3-methoxypropionat und Ethyl-3-methoxypropionat, und ein cyclisches Keton oder einen cyclischen Alkohol wie N-Methylpyrrolidinon, Cyclohexanon, Cyclopentanon und Cyclohexanol, und ein Keton wie Methylcellosolve und einen Glycolether wie 1,4-Dioxan, Ethylenglycol-Monomethylether, Ethylenglycol-Monomethyletheracetat, Ethylenglycol-Monoethylether, Ethylenglycol-Monoisopropylether, Diethylenglycol-Monomethylether und Diethylenglycol-Dimethylether. Das bevorzugte Lösemittel ist nicht hierauf beschränkt.

Die grundlegenden Komponenten der positiven und der negativen Photoresist-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind die Sulfoniumsalz-Verbindung mit der allgemeinen Formel (I), das Harz und das Lösemittel. Je nach Bedarf kann dem jedoch ein löslicher Inhibitor, ein Vernetzer, eine basische Verbindung, ein oberflächenaktives Agens, ein Pigment, ein Stabilisator, ein Anwendungsmodifikator und ein Farbstoff hinzugefügt werden.

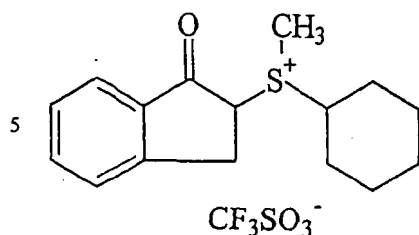
Ein Verfahren zur Muster-/Strukturerzeugung nach der vorliegenden Erfindung liegt in der Übertragung einer Maskenmaske auf einen aufgetragenen Photoresistfilm unter Benutzung der Opositiven oder der negativen Photoresist-Zusammensetzung und des belichtenden Strahls, ausgewählt (aus einer Wellenlänge) zwischen 130 und 220 nm. In dem Verfahren sind die Schritte des Aufbringens des Photoresists und des Erhitzens der Zusammensetzung vor und nach der Belichtung im wesentlichen die gleichen wie die bei der Muster-/Strukturerzeugung unter Verwendung eines herkömmlichen chemisch verstärkten Photoresists. Die säurekatalysierte Reaktion, die durch die unter Bestrahlung erzeugte Protonsäure hervorgerufen wird, ist im wesentlichen die gleiche wie die, die die Triphenylsulfoniumsalz-Verbindung als Photosäure-Erzeuger (lichtempfindliches Agens) verwendet.

Beispiele

Die Sulfoniumsalz-Verbindung, ihre Herstellung und die Photoresist-Zusammensetzung, in der die Sulfoniumsalz-Verbindung als Photosäure-Erzeuger verwendet wird, wird durch Beispiele genauer beschrieben. Das Erreichen der hohen Auflösung im Verfahren zur Muster-/Strukturerzeugung unter Benutzung der Photoresist-Zusammensetzung wird durch Beispiele weitergehend beschrieben. Obwohl diese Beispiele zu bevorzugen sind, ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt.

Beispiel 1

Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend den folgenden Verfahren synthetisiert. Die Verbindung weist die oben angegebene allgemeine Formel (I) auf, wobei X eine Methylengruppe (-CH₂-), R¹ eine Methylgruppe, R² eine Cyclohexylgruppe, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoffatome und Y⁻ ein Trifluormethansulfonat-Ion sind.



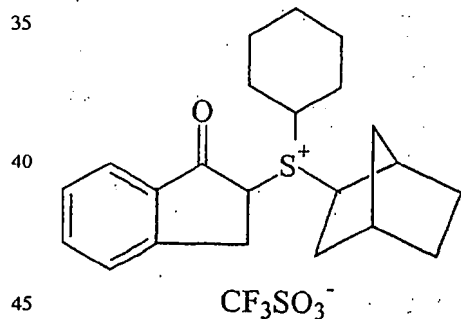
- 10 Zu einer Lösung von 5,5 g Cyclohexylmercaptan in 50 mL Ethanol wurden 1,97 g Natriumhydroxid gegeben und unter Rückfluß gekocht. Nachdem das Natriumhydroxid vollständig gelöst war, wurde die Lösung zum Abkühlen stehen gelassen. 10 g 2-Brom-1-indanon (erhältlich von der Aldrich Corporation) wurden in 10 mL Ether gelöst, zur abgekühlten Lösung getropft und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt; dann wurde das Reaktionsgemisch in 300 mL kaltes Wasser gegossen. Nach Zugabe von 200 mL Ether zur Extraktion der organischen Phase wurde die Etherphase nacheinander mit einer wäßrigen Natriumchlorid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde isoliert und ergab nach Reinigung auf einer Silicagel-Säule (Eluent: Hexan/Essigsäureethylester = 9/1) 2,4 g 2-(Cyclohexylthio)-1-indanon (Ausbeute: 23%). Anschließend wurden 2 g des 2-(Cyclohexylthio)-1-indanons in 6 mL Nitromethan gelöst, 10,7 g Methyljodid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wurde eine Lösung von 2,09 g Silbertrifluormethansulfonat in 40 mL Nitromethan zugetropft. Es wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann ausgefallenes Silberjodid abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum auf etwa ein Drittel des Volumens eingengt. Der Rückstand wurde zu 250 mL Ether getropft und ein ausgefallenes Sulfoniumsalz abfiltriert. Das ausgefallene Sulfoniumsalz wurde in Essigsäureethylester/Ethanol umkristallisiert und ergab 2,42 g des Produktes mit der oben angegebenen Struktur (Ausbeute: 73%).

Schmelzpunkt: 122°C

- 25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1,2–2,36 (10H, m), 2,97, 3,14 (3H, s), 3,62 (1H, dt), 3,88–4,31 (2H, m), 4,77–5,02 (1H, m), 7,4–7,88 (4H, m).

Beispiel 2

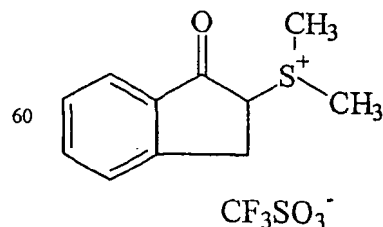
- 30 Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung hat die oben angegebene allgemeine Formel (I), wobei X eine Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$), R^1 eine Cyclohexylgruppe, R^2 eine Norbornylgruppe, R^3 , R^4 , R^5 und R^6 Wasserstoffatome und Y^- ein Trifluormethansulfonat-Ion sind.



Entsprechend Beispiel 1 wurde 2-(Cyclohexylthio)-1-indanon synthetisiert. Anschließend wurde 2-Bromnorbornan anstelle von Methyljodid verwendet, um das gewünschte Sulfoniumsalz zu erhalten (Ausbeute: 9%). Schmelzpunkt: 99°C.

Beispiel 3

- 55 Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung hat die oben angegebene allgemeine Formel (I), wobei X eine Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$), R^1 und R^2 Methylgruppen, R^3 , R^4 , R^5 und R^6 Wasserstoffatome und Y^- ein Trifluormethansulfonat-Ion sind.



- 65 Zu einer Lösung von 10 g 2-Brom-1-indanon in 50 mL Ethanol wurden 25 mL einer 15%igen wäßrigen Lösung eines Natriumsalzes des Methylmercaptans getropft. Es wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann das Reaktionsgemisch in 300 mL kaltes Wasser gegossen. Nach Zugabe von 200 mL Ether zur Extraktion der organischen Phase wurde die Etherphase nacheinander mit einer wäßrigen Natriumchlorid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die Ether-

phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde isoliert und ergab nach Reinigung auf einer Silicagel-Säule (Eluent: Hexan/Essigsäureethylester = 7/1) 3,2 g 2-(Methylthio)-1-indanon (Ausbeute: 38%).

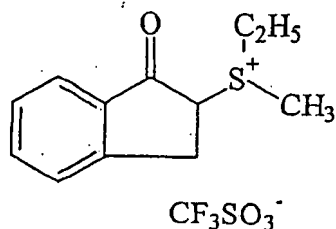
Anschließend wurden 2 g des 2-(Methylthio)-1-indanons in 10 mL Nitromethan gelöst, 14 g Methyljodid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wurde eine Lösung von 2,88 g Silbertrifluormethansulfonat in 60 mL Nitromethan zugetropft. Es wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann ausgefallenes Silberjodid abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum auf etwa ein Drittel des Volumens eingedunstet. Der Rückstand wurde zu 200 mL Ether getropft und ein ausgefallenes Sulfoniumsalz abfiltriert. Das Sulfoniumsalz wurde in Aceton gelöst und in Ether wieder ausgefällt. Danach wurde der Niederschlag in Essigsäureethylester/Ethanol umkristallisiert und ergab 2,95 g des Sulfoniumsalzes mit der oben angegebenen Struktur (Ausbeute: 80%).

Schmelzpunkt: 132°C

¹H-NMR (THF-d₈): δ (ppm) 3,14 (3H, s), 3,20 (3H, s), 3,74–3,95 (2H, m), 4,87–5,02 (1H, m), 7,38–7,85 (4H, m).

Beispiel 4

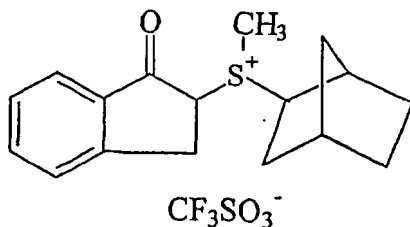
Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung weist die oben angegebene allgemeine Formel (I) auf, wobei X eine Methylengruppe (-CH₂-), R¹ eine Ethylgruppe, R² eine Methylgruppe, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoffatome und Y⁻ ein Trifluormethansulfonat-Ion sind.



Entsprechend Beispiel 3 wurde 2-(Methylthio)-1-indanon synthetisiert. Anschließend wurde Brommethan anstelle von Methyljodid verwendet, um das gewünschte Sulfoniumsalz zu erhalten (Ausbeute: 14%). Schmelzpunkt: 166°C.

Beispiel 5

Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung weist die oben angegebene allgemeine Formel (I) auf, wobei X eine Methylengruppe (-CH₂-), R¹ eine Methylgruppe, R² eine Norbornylgruppe, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoffatome und Y⁻ ein Trifluormethansulfonat-Ion sind.

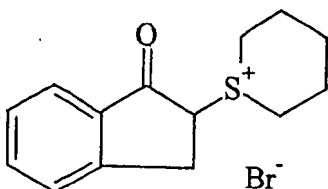


Entsprechend Beispiel 3 wurde 2-(Methylthio)-1-indanon synthetisiert. Anschließend wurde 2-Bromnorbornan anstelle von Methyljodid verwendet, um das gewünschte Sulfoniumsalz zu erhalten (Ausbeute: 48%). Schmelzpunkt: 102°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1,16–2,12 (8H, m), 2,26–2,76 (2H, m), 2,99, 3,13 (3H, s), 3,54–3,8 (1H, m), 3,84–4,34 (2H, m), 4,72–5,04 (1H, m), 7,41–7,9 (4H, m).

Beispiel 6

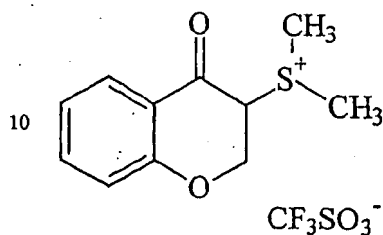
Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung weist die oben angegebene allgemeine Formel (I) auf, wobei X eine Methylengruppe (-CH₂-), R¹ und R² eine bivalente aneinander gebundene Pentamethylengruppe (-R¹-R²-), R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoffatome und Y⁻ ein Bromid-Ion sind.



Zu einer Lösung von 3,44 g 2-Brom-1-indanon in einer Mischung aus 20 mL Aceton und 1 mL Wasser wurden 1,5 g

Beispiel 13

Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung weist die oben angegebene allgemeine Formel (I) auf, wobei X -OCH₂-, R¹ und R² Methylgruppen, R³, R⁴, R⁵ und R⁶ Wasserstoffatome und Y⁻ ein Trifluormethansulfonat-Ion sind.



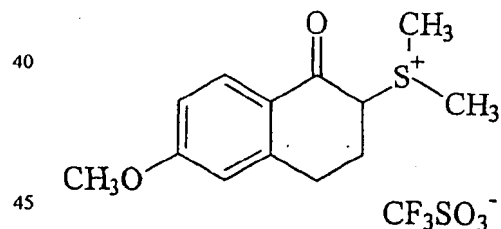
15 Zu einer Lösung von 10,4 g 3-Brom-4-chromanon [synthetisiert entsprechend den in W. S. Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 66, S. 218-220 (1944) beschriebenen Verfahren] in 42 mL Ethanol wurden 21,3 mL einer 15%igen wäßrigen Lösung eines Natriumsalzes des Methylmercaptans getropft. Es wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann das Reaktionsgemisch in 300 mL kaltes Wasser gegossen. Nach Zugabe von 200 mL Ether zur Extraktion der organischen Phase wurde die Etherphase nacheinander mit einer wäßrigen Natriumchlorid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde isoliert und ergab nach Reinigung auf einer Silicagel-Säule (Eluent: Hexan/Essigsäureethylester = 3/1) 1,52 g 3-Methylthio-4-chromanon (Ausbeute: 17%).

20 Anschließend wurden 1,48 g des 3-Methylthio-4-chromanons in 8 mL Nitromethan gelöst, 9,73 g Methyljodid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wurde eine Lösung von 1,958 g Silbertrifluormethansulfonat in 40 mL Nitromethan zugetropft. Es wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann ausgefallenes Silberjodid abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum auf etwa ein Drittel des Volumens eingeeengt. Der Rückstand wurde zu 200 mL Ether getropft und ein ausgefallenes Sulfoniumsalz abfiltriert. Das Sulfoniumsalz wurde in Aceton gelöst und in Ether wieder ausgefällt. Danach wurde der Niederschlag in Essigsäureethylester/Ethanol umkristallisiert und ergab 1,77 g des Sulfoniumsalzes mit der oben angegebenen Struktur (Ausbeute: 65%).

30 Schmelzpunkt: 113°C

Beispiel 14

35 Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung weist die oben angegebene allgemeine Formel (I) auf, wobei X eine Ethylengruppe (-C₂H₄-), R¹ und R² Methylgruppen, R³, R⁴, und R⁶ Wasserstoffatome, R⁵ eine Methoxygruppe und Y⁻ ein Trifluormethansulfonat-Ion sind.



Zu einer Lösung von 20 g 2-Brom-6-methoxy-1-tetralon [synthetisiert entsprechend den in W. S. Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 66, S. 218-220 (1944) beschriebenen Verfahren] in 100 mL Tetrahydrofuran wurden 36,5 g einer 15%igen wäßrigen Lösung eines Natriumsalzes des Methylmercaptans getropft. Es wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann das Reaktionsgemisch in 300 mL kaltes Wasser gegossen. Nach Zugabe von 200 mL Ether zur Extraktion der organischen Phase wurde die Etherphase nacheinander mit einer wäßrigen Natriumchlorid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether unter Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in 320 mL eines Hexan/Essigsäureethylester-Lösemittelgemischs (7/1) gelöst, und es wurde Silicagel zugegeben, um Verunreinigungen zu adsorbieren. Das Silicagel wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat unter Vakuum aufkonzentriert, wonach 11,06 g 6-Methoxy-2-(methylthio)-1-tetralon erhalten wurden (Ausbeute: 64%).

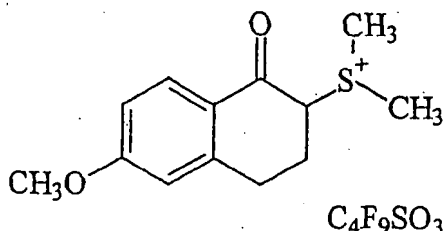
55 Anschließend wurden 4 g des 6-Methoxy-2-(methylthio)-1-tetralons in 20 mL Nitromethan gelöst, 22,99 g Methyljodid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wurde eine Lösung von 4,623 g Silbertrifluormethansulfonat in 100 mL Nitromethan zugetropft. Es wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann ausgefallenes Silberjodid abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum auf etwa ein Drittel des Volumens eingeeengt. Der Rückstand wurde zu 200 mL Ether getropft und ein ausgefallenes Sulfoniumsalz abfiltriert. Das Sulfoniumsalz wurde in Acetonitril gelöst und in Ether wieder ausgefällt. Danach wurde der Niederschlag in Essigsäureethylester/Ethanol umkristallisiert und ergab 4,09 g des Sulfoniumsalzes mit der oben angegebenen Struktur (Ausbeute: 59%).

Schmelzpunkt: 130°C

65 ¹H-NMR (Aceton-d₆): δ (ppm) 2,49-2,63 (1H, br), 3,12-3,17 (3H, m), 3,29 (6H, s), 3,93 (3H, s), 5,28 (1H, dd), 6,9-7,07 (2H, m), 7,96 (1H, d).

Beispiel 15

Eine Sulfoniumsalz-Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel wurde entsprechend dem Folgenden synthetisiert: Die Verbindung weist die oben angegebene allgemeine Formel (I) auf, wobei X eine Ethylengruppe ($-C_2H_4-$), R^1 und R^2 Methylgruppen, R^3 , R^4 , und R^6 Wasserstoffatome, R^5 eine Methoxygruppe und Y^- ein Nonafluorbutansulfonat-Ion sind.



Zu einer Lösung von 4,628 g 6-Methoxy-2-(methylthio)-1-tetralon in 30 mL Acetonitril wurden unter Eiskühlung 10 mL einer Lösung von 6,54 g Methylnonafluorbutansulfonat in Acetonitril getropft. Das Gemisch wurde über Nacht im Kühlschrank belassen, dann in 250 mL Ether gegossen und das ausgefallene Salz abfiltriert. Danach wurde das Salz in Acetonitril gelöst, in Ether wieder ausgefällt und ausgefallene Salz abfiltriert. Anschließend wurde das filtrierte Salz in einem Essigsäureethylester/Acetonitril-Lösemittelgemisch umkristallisiert, wonach 6,33 g des gewünschten Sulfoniumsalzes erhalten wurden (Ausbeute: 57%).

Schmelzpunkt: 143°C

1H -NMR (Aceton- d_6): δ (ppm) 2,49–2,63 (1H, br), 3,12–3,17 (3H, m), 3,29 (6H, s), 3,93 (3H, s), 5,28 (1H, dd), 6,9–7,07 (2H, m), 7,96 (1H, d).

Beispiel 16

Untersuchung der Durchlässigkeit von Sulfoniumsalzen

Es wurde die Untersuchung der Lichtdurchlässigkeit der Sulfoniumsalze aus den genannten Beispielen im Bereich von ferner UV- bis Vakuum-UV-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 130 nm und 220 nm durchgeführt.

3,1 mg des in Beispiel 1 erhaltenen Sulfoniumsalzes wurde in 25 mL Acetonitril gelöst, und ein Absorptionsspektrum der Acetonitrillösung wurde mit einem UV-VIS-Spektrophotometer (UV-365, erhältlich von Shimadzu Seisakusho K. K.) unter Verwendung einer Quarzelle mit einer Lichtweglänge von 1 mm aufgenommen. Der molare Absorptionskoeffizient bei 193,4 nm (Wellenlänge des ArF-Strahls) wurde aus der gemessenen Extinktion berechnet. Ähnlich wurden auch molare Absorptionskoeffizienten der in den Beispielen 3, 4, 8, 10, 13 und 14 erhaltenen Sulfoniumsalze und von Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonate (TPS-105, erhältlich von Midori Kagaku K. K.) berechnet. Die gemessenen molaren Absorptionskoeffizienten sind in Tabelle 1 dargestellt. Wie dort ersichtlich, zeigen die Sulfoniumsalze aus den Beispielen geringere Absorption des ArF-Strahls als das herkömmliche Triphenylsulfoniumsalz, und die Sulfoniumsalze aus den Beispielen haben eine deutlich bessere Durchlässigkeit.

Tabelle 1

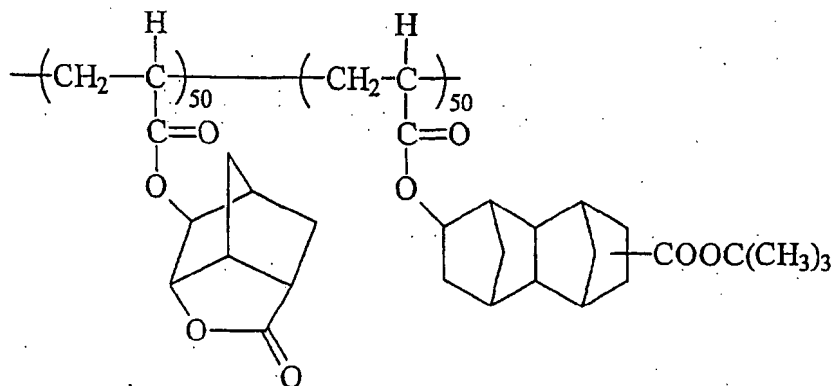
Sulfoniumsalz-Verbindung	Molarer Absorptionskoeffizient ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
Sulfoniumsalz aus Beispiel 1	16980
Sulfoniumsalz aus Beispiel 3	16052
Sulfoniumsalz aus Beispiel 4	17479
Sulfoniumsalz aus Beispiel 8	16441
Sulfoniumsalz aus Beispiel 10	17419
Sulfoniumsalz aus Beispiel 14	14149
TPS: $(C_6H_5)_3S^+ CF_3SO_3^-$	54230

Beispiel 17

Untersuchung der Muster-/Strukturerzeugung eines positiven Resists unter Verwendung von Sulfoniumsalzen

Es wurde ein Resist hergestellt, der (a) Harz, (b) Photosäure-Erzeuger und (c) Lösemittel enthält.

(a) Harz: 2 g des Harzes mit der folgenden allgemeinen Formel.



- (b) Photosäure-Erzeuger: 0,02 g des in Beispiel 3 erhaltenen Sulfoniumsalzes.
 (c) Lösemittel: 11,5 g Propylenglycol-Monomethyletheracetat.

Die drei Komponenten wurden gemischt und die Mischung durch einen Polytetrafluorethylenfilter der Porengröße 0,2 µm gefiltert, um den Resist herzustellen. Nachdem der Resist durch Spin-Coating auf einen 4 Inch-Silikonträger aufgebracht wurde, wurde der Träger auf einer Heizplatte bei 130°C eine Minute erhitzt, wobei sich ein dünner Film mit einer Stärke von 0,4 µm bildete. Anschließend wurde der mit dem Resist beschichtete Wafer zur Bestrahlung in eine ausreichend mit Stickstoff gespülte luftdicht abgeschlossene Versuchsanordnung gebracht.

Eine durch Sichtbarmachen eines Musters mit Chrom auf einer Quarzplatte erhaltene Maske wurde haftend auf dem Resistfilm aufgebracht und der Resistfilm durch die Maske mit einem ArF-Excimer-Laser bestrahlt. Unmittelbar anschließend wurde die Platte auf einer Heizplatte bei 110°C 60 Sekunden erhitzt, und der Resist wurde 60 Sekunden lang in einem Tauchverfahren in einer 2,38%igen wäßrigen TMAH[(CH₃)₄NOH]-Lösung bei 23°C entwickelt und anschließend 60 Sekunden mit reinem Wasser abgespült. Als Ergebnis erhielt man ein positives Muster, nachdem nur der bestrahlte Teil des Resistfilms im Entwickler aufgelöst und entfernt wurde. Auf ähnliche Weise wurden auch Resists mit den Sulfoniumsalzen aus den Beispielen 10, 13 und 14 und dem Triphenylsulfonium-Trifluormethansulfonat (TPS, Vergleichsbeispiel) als Photosäure-Erzeuger untersucht. Die Empfindlichkeiten und die Auflösungen der Resists sind in Tabelle 2 dargestellt. Wie dort gezeigt, haben die positiven Photoresists aus den Beispielen besseres Auflösungsverhalten.

Tabelle 2

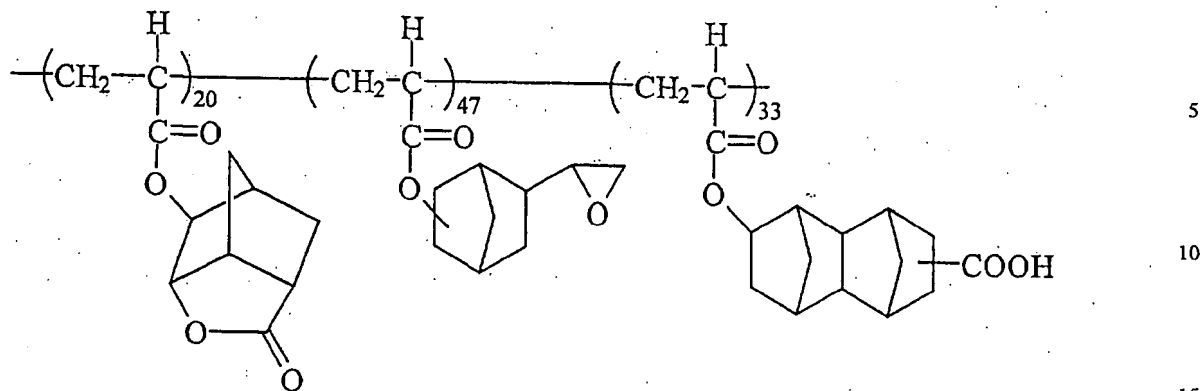
Photosäure-Erzeuger	Auflösung (µm·L/S)	Empfindlichkeit (mJ/cm ²)
Sulfoniumsalz aus Beispiel 3	0,18	6
Sulfoniumsalz aus Beispiel 10	0,17	6,5
Sulfoniumsalz aus Beispiel 13	0,17	5,5
Sulfoniumsalz aus Beispiel 14	0,17	5,5
TPS: (C ₆ H ₅) ₃ S ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	0,19	6,5

Beispiel 18

Untersuchung der Muster-/Strukturzeugung eines negativen Resists unter Verwendung von Sulfoniumsalzen

Es wurde ein Resist hergestellt, der (a) Harz, (b) Photosäure-Erzeuger, (c) Vernetzer und (d) Lösemittel enthält.

(a) Harz: 2 g des Harzes mit der folgenden allgemeinen Formel.



- (b) Photosäure-Erzeuger: 0,04 g des in Beispiel 3 erhaltenen Sulfoniumsalzes.
 (c) Vernetzer: 0,3 g 2,3-Dihydroxy-5-hydroxymethylnorboman
 (d) Lösemittel: 11,5 g Ethyllactat.

Die vier Komponenten wurden gemischt und die Mischung durch einen Polytetrafluorethylenfilter der Porengröße 0,2 μm gefiltert, um den Resist herzustellen. Es wurde der Resist durch Spin-Coating auf einen 4 Inch-Silikonträger aufgebracht und dann der Träger auf einer Heizplatte bei 80°C eine Minute erhitzt, wobei sich ein dünner Film mit einer Stärke von 0,4 μm bildete. Anschließend wurde der mit dem Resist beschichtete Wafer zur Bestrahlung in eine ausreichend mit Stickstoff gespülte luftdicht abgeschlossene Versuchsanordnung gebracht.

Eine durch Sichtbarmachen eines Musters mit Chrom auf einer Quarzplatte erhaltene Maske wurde haftend auf dem Resistfilm aufgebracht und der Resistfilm durch die Maske mit einem ArF-Excimer-Laser bestrahlt. Unmittelbar anschließend wurde die Platte auf einer Heizplatte bei 130°C 60 Sekunden erhitzt, und der Resist wurde 60 Sekunden lang in einem Tauchverfahren in einer 2,38%igen wässrigen TMAH-Lösung bei 23°C entwickelt und anschließend 60 Sekunden mit reinem Wasser abgespült. Als Ergebnis wurde ein negatives Muster erhalten, nachdem nur der unbestrahlte Teil des Resistfilms im Entwickler aufgelöst und entfernt wurde. Auf ähnliche Weise wurden auch die Resists mit den Sulfoniumsalzen aus den Beispielen 10, 13 und 14 und dem Triphenylsulfonium-Trifluormethansulfonat (TPS) als Photosäure-Erzeuger untersucht. Die Empfindlichkeiten und die Auflösungen der Resists sind in Tabelle 3 dargestellt. Wie dort gezeigt, haben die negativen Photoresists aus den Beispielen besseres Auflösungsverhalten.

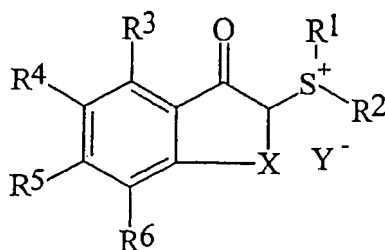
Tabelle 3

Photosäure-Erzeuger	Auflösung ($\mu\text{m}\cdot\text{L/S}$)	Empfindlichkeit (mJ/cm^2)
Sulfoniumsalz aus Beispiel 3	0,18	5
Sulfoniumsalz aus Beispiel 10	0,17	6
Sulfoniumsalz aus Beispiel 13	0,18	4,5
Sulfoniumsalz aus Beispiel 14	0,18	4,5
TPS: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	0,19	6,8

Da die genannten Ausführungsformen nur beispielhaft beschrieben sind, ist die vorliegende Erfindung nicht auf die genannten Ausführungsformen beschränkt, und diverse Modifikationen oder Änderungen können durch den Fachmann des Gebiets einfach durchgeführt werden, ohne vom Umfang der vorliegenden Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Eine durch die allgemeine Formel (I) beschriebene Sulfoniumsalz-Verbindung,



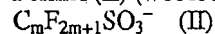
(I)

wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus einer linearen Alkylgruppe, einer verzweigten Alkylgruppe, einer monocyclischen Alkylgruppe und einer vernetzten cyclischen Alkylgruppe ausgesucht sind, oder R^1 und R^2 , die die gesättigte Alkylgruppe aufweisen, miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sind, oder R^1 und R^2 aneinander gebunden sind und einen Ring bilden, der eine substituierte Oxogruppe enthält; R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Alkylgruppe und einer Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind;

X aus der Gruppe bestehend aus $-CH_2-$, $-C_2H_4-$ und $-OCH_2-$ (worin eine Oxygruppe an den Benzolring gebunden ist) ausgewählt ist, und

Y^- ein Gegenion ist.

2. Die Sulfoniumsalz-Verbindung nach Anspruch 1, wobei das als Y^- bezeichnete Gegenion eine anionische Komponente ist, die aus der Gruppe bestehend aus einem Perfluoralkylsulfonat-Ion, beschrieben durch die allgemeine Formel (II) (wobei m eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 9 ist),



und einem Alkylsulfonat-Ion, einem Benzolsulfonat-Ion, einem Alkylbenzolsulfonat-Ion, einem Fluor-substituierten Benzolsulfonat-Ion, einem durch die allgemeine Formel (III) beschriebenen Fluor-substituierten Alkylbenzolsulfonat-Ion (wobei k eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 9 ist), und BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , Br^- und I^- ausgesucht wird.



3. Ein positives Photoresist-Material, umfassend die als Photosäure-Erzeuger wirkende Sulfoniumsalz-Verbindung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2.

4. Ein negatives Photoresist-Material umfassend die als Photosäure-Erzeuger wirkende Sulfoniumsalz-Verbindung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2.

5. Ein Verfahren zur Bildung einer Photoresistschicht durch Anwendung der Sulfoniumsalz-Verbindung nach Anspruch 1, wobei das Verfahren folgende Schritte enthält: Aufbringen der genannten Sulfoniumsalz-Verbindung als positives Photoresist-Material oder als negatives Photoresist-Material auf einer mit einem Muster zu versehenen darunterliegenden Schicht;

Übertragen eines gewünschten Musters auf den Photoresistfilm auf einer Photoresist-Zusammensetzung durch Bestrahlung der Photoresistschicht mit Licht einer Wellenlänge zwischen 130 und 220 nm;

Erhitzen der Photoresistschicht; und

Entwickeln der Photoresistschicht, um ein Photoresist-Muster zu erzeugen.

6. Das Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Licht eines ArF-Excimer-Lasers zur Bestrahlung verwendet wird.

7. Das Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Licht eines F₂-Excimer-Lasers zur Bestrahlung verwendet wird.

XP-002432121

5. Über die Anlagerung von Thioäthern an Chinone und Chinonimine in stark sauren Medien

von H. Bosshard

CIBA-GEIGY AG, Zentrale Forschung, R-1061.417, CH-4002 Basel

(30. X. 71)

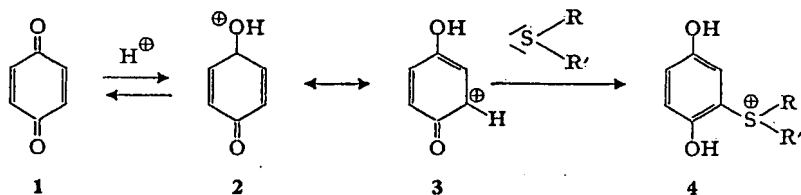
Summary. By adding thioethers to protonated quinones or quinone imines, hydroquinone sulfonium compounds are prepared in good yields. A mechanism running over carbenium ions is proposed.

Anlagerungsreaktionen von Nucleophilen an Chinone in alkalischem, neutralem oder schwach saurem Medium sind in grosser Zahl bekannt [1], nicht aber solche im stark sauren Bereich. Dies dürfte bedingt sein durch die Unbeständigkeit der meisten Chinone in starken Säuren sowie durch die leichte Protonierbarkeit der anionischen Nucleophile. Zwar können Sulfinsäuren an Chinone zu Hydrochinon-sulfonen in verdünnt mineralaurer Lösung angelagert werden [2]; in starken Säuren, z.B. in über 50-proz. Schwefelsäure, wird die Reaktion jedoch zufolge vollständiger Protonierung des Nucleophils verhindert.

Überraschenderweise lassen sich aber Dialkyl- und Alkyl-aryl-thioäther in stark protischen Mitteln, z.B. in Schwefelsäure der Konzentration > 50%, glatt an Chinone anlagern unter Bildung von Dihydroxyarylsulfonium-Verbindungen¹⁾.

Die Umsetzungen verlaufen quantitativ und ohne Bildung dunkelfarbiger Zersetzungsprodukte, wie sie sonst aus Chinonen in stark sauren Medien entstehen.

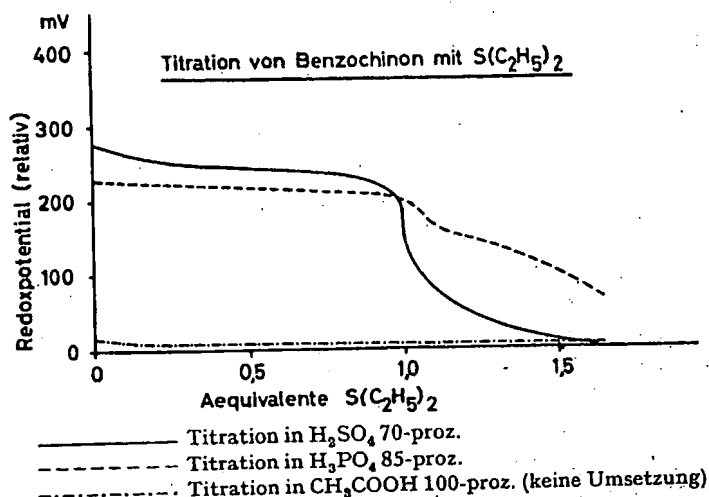
Die Reaktion lässt sich folgendermassen formulieren: Ein aus dem protonierten Chinon 2 entstandenes Carbenium-Ion 3 reagiert mit dem Thioäther zu 4, oder anders ausgedrückt, es wird durch Übertragung der Ladung auf den Schwefel stabilisiert.



Über die Protonierung von Chinonen und über die dabei zu erwartenden Carbenium-Ionen gibt es unseres Wissens noch keine genaueren Untersuchungen. Einen Hinweis für die Richtigkeit der gemachten Annahmen liefert nicht nur die Reaktion in ihrer allgemeinen Form, über deren Brauchbarkeit zum Abfangen selbst sehr kurzlebiger Carbenium-Ionen wir bereits berichtet haben [4], sondern auch der Verlauf des Redoxpotentials bei der Umsetzung von p-Benzochinon mit Diäthylsulfid unter verschiedenen Bedingungen (Figur).

¹⁾ Der Gegenstand ist der CIBA-GEIGY AG, Basel, patentrechtlich geschützt [3].

Während das Redoxpotential des Benzochinons in 100-proz. Essigsäure über den ganzen Titrationsbereich praktisch unverändert bleibt und auch keine Sulfoniumverbindung entsteht, wird es sowohl in Schwefel- wie auch in Phosphorsäure, offensichtlich durch die Protonierung, um ca. 200 bis 250 mV erhöht, und es bildet sich in glatter Reaktion Hydrochinon-2-diäthylsulfoniumsalz (4, $R = R' = -C_2H_5$), wobei beim Äquivalenzpunkt ein Potentialsprung auftritt.



Die Reaktion ist somit an eine für die Protonierung des Chinons ausreichende Protonenaktivität des Mediums gebunden. Diese untere Grenze wird z. B. für Benzochinon durch ungefähr 80-proz. Ameisensäure gezogen, in welcher die Reaktion noch rasch abläuft²⁾.

Die Protonenaktivität ist indessen auch an eine obere, durch die Protonierbarkeit des Thioäthers³⁾ gegebene Grenze gebunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit⁴⁾ nimmt z. B. beim Erhöhen der Schwefelsäurekonzentration über den Bereich von ca. 70% rasch ab, und schliesslich treten die bekannten Zersetzungsreaktionen des Chinons in Erscheinung.

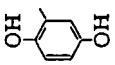









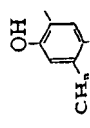
Die Reaktion ist naturgemäss auch von der Nucleophilie des Säure-Anions abhängig: Ist diese nicht wesentlich geringer als die des umzusetzenden Thioäthers, so tritt die Anlagerung des im grossen Überschuss vorhandenen Anions an das protonierte Chinon als Konkurrenzreaktion in Erscheinung. Aus diesem Grunde sind z. B. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure als Reaktionsmedien wenig geeignet; da je nach Versuchsbedingungen⁵⁾ neben den zu erwartenden Sulfoniumverbindungen halogenierte Hydrochinone in unterschiedlichen Mengen gebildet werden.

²⁾ Versuche zur Messung des Redoxpotentialverlaufs in Ameisensäure ergaben keine reproduzierbaren Werte.

³⁾ Darüber siehe unsere folgende Mitteilung in diesem Heft.

⁴⁾ Es konnten keine einwandfreien kinetischen Untersuchungen durchgeführt werden, da die Edukte in heterogener Phase zur Reaktion gelangen.

⁵⁾ Wird das Chinon in der Säure suspendiert bzw. gelöst und *hernach* der Thioäther zugegeben (präparativ günstigste Methode), so bilden sich bei der Verwendung von HCl oder HBr vorwiegend halogenierte Produkte.

Nr.	R	R'	R'	A ^{ae)}	Smp. °C	Summenformel	Elementaranalysen % ber. % gef.	Bemerkungen
							C H N S log.	
1		-CH ₃	-CH ₃	Cl	142	C ₈ H ₁₁ ClO ₂ S	46,7 5,4 17,2 46,6 5,3 17,1	15,5 NMR.-Spektrum 15,4
2	do.	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	Cl	143	C ₁₀ H ₁₃ ClO ₂ S	50,9 6,4 15,0 50,9 6,4 15,1	13,6 13,5
3	do.	-(CH ₂) ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃	Cl	146	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₂ S	54,8 7,2 13,5 54,9 7,2 13,7	12,2 12,3
4	do.	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃	Cl	148	C ₁₄ H ₁₉ ClO ₂ S	57,8 7,9 12,2 57,7 7,8 12,0	11,0 11,0
5	do.	-(CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	116	C ₁₄ H ₁₉ ClO ₂ S	52,0 7,1 11,0 51,9 7,1 11,0	9,9 9,9
6	do.	-(CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Re	134	C ₁₃ H ₁₉ CrN ₆ O ₃ S ₆	30,1 3,7 30,0 3,6	16,7 30,9 16,4 30,7
7	do.	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	Re	115	C ₁₃ H ₁₉ CrN ₆ O ₃ S ₆	33,9 4,4 33,6 4,6	15,8 30,2 15,9 30,3
8	do.	-CH ₃		Br	106	C ₁₃ H ₁₃ BrO ₂ S	50,0 4,2 25,5 50,0 4,3 25,4	10,2 10,7
9	do.			Cl	119	C ₁₀ H ₁₃ ClO ₂ S	51,6 5,6 15,3 51,3 5,7 15,5	13,8 NMR.-Spektrum 13,5
10 ^{b)}	do.			J	125	C ₁₁ H ₁₆ JO ₂ S	39,1 4,5 37,5 39,0 4,5 37,5	9,5 Lösung des Sulfats mit konz. HJ versetzt
11 ^{b)}	do.			Cl	124	C ₁₂ H ₁₇ ClO ₂ S	55,3 6,6 13,6 55,5 6,7 13,4	12,3 12,2
12	do.			Re	150	C ₁₄ H ₁₉ CrN ₆ O ₃ S ₆	31,6 3,6 32,0 3,8	15,8 30,1 15,8 30,0
13		-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	Cl	146	C ₁₁ H ₁₇ ClO ₂ S	53,2 6,8 14,3 53,3 7,0 14,4	12,9 NMR.-Spektrum 13,0

Nr.	R	R'	R''	K'	K''	As ^o)	Imp. °C	Summenformel	Elementaranalyse %	log.	C	H	Ha-	N	S	% gef.	andere Angaben
14				Cl	94 (1 H ₂ O)	C ₂₂ H ₃₇ ClO ₂ S ₂ ·H ₂ O	58,6 8,7 7,9 58,7 8,7 7,8		58,6 8,7 7,9 58,7 8,7 7,8		14,2 Sulfat umkrist. aus Äthanol-Wasser 2:3 unter Zusatz von konz. HCl						
15 ^{b)}				Cl	115° (1 H ₂ O)	C ₁₀ H ₁₂ ClO ₂ S ₂ ·H ₂ O	42,1 4,9 24,9 42,4 4,8 24,8		42,1 4,9 24,9 42,4 4,8 24,8		11,3 11,3						
16				Cl	128	C ₁₈ H ₁₇ ClO ₂ S ₂	56,4 5,0 10,4 56,4 5,0 10,2		56,4 5,0 10,4 56,4 5,0 10,2		18,8 NMR-Spektrum. 18,7 Sulfat umkrist. aus Äthanol-Wasser -HCl						
17 ^{b)}				Pi	174	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₃ S	44,6 4,2 44,9 4,3		44,6 4,2 44,9 4,3		9,2 7,0 NMR-Spektrum. 9,1 7,1 Pikrat umkrist. aus Dioxan						
18				Cl	130	C ₁₈ H ₂₅ ClO ₂ S	63,4 7,4 10,4 62,8 7,3 10,3		63,4 7,4 10,4 62,8 7,3 10,3		9,4 9,5						
19				Cl	120	C ₁₄ H ₁₉ ClO ₂ S	59,7 5,3 12,6 59,1 5,4 12,2		59,7 5,3 12,6 59,1 5,4 12,2		11,3 11,1						
20				Br	118	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₃ S ₂	43,5 3,6 3,6 43,4 3,6 4,0		43,5 3,6 3,6 43,4 3,6 4,0		16,6 Darstellung in 80-proz. H ₂ SO ₄						
21				HSO ₄ ⁻	-	-					nicht umkristallisierbar, zerfällt leicht zum entsprechenden Phenylthio-anthrachinon						
22	do.			{ Cl ⁻ HCl }	ca. 250 (zers.)	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S ₂ ·H ₂ O	48,3 4,3 47,7 4,3		48,3 4,3 47,7 4,3		6,3 7,2 Verb. wegen Zer- 6,3 7,1 setzlichkeit nicht umkristallisierbar. Analyse Rohprodukt						

a) Reste für [Cr(SCN)₄(NH₃)₂]⁻; Pi steht für das Anion der Pikrinsäure.

b) Diese Verbindungen wurden von Herrn Dr. Manfred Eder dargestellt.

Anstelle von Protonensäuren können auch *Lewis*-Säuren (z.B. AlCl_3) in indifferenten organischen Lösungsmitteln verwendet werden, bieten jedoch in präparativer Hinsicht keine Vorteile. Die Reaktion ist nicht auf *p*-Chinone beschränkt, auch *p*-Chinonimine sowie *o*-Chinone lassen sich entsprechend umsetzen. Die Reaktionsfähigkeit der Thioäther hängt ab von deren Löslichkeit im Reaktionsmedium, von ihrer Nucleophilie sowie von sterischen Gegebenheiten, weshalb z.B. Tetrahydrothiophen besonders gut reagiert. Diphenylsulfid kann nicht mehr umgesetzt werden, während Aryl-alkyl-sulfide (z.B. Methyl-phenyl-sulfid) glatt Sulfoniumsalze ergeben. Die Reaktionen verlaufen in allen Fällen praktisch quantitativ und einheitlich. Die Ausbeuten an isolierten Produkten hängen jedoch weitgehend von deren Löslichkeitseigenschaften ab. Die Tabelle des experimentellen Teils orientiert über die mit Erfolg durchgeführten Reaktionen.

Die Dihydroxy- bzw. Hydroxyamino-arylsulfonium-Verbindungen sind in Form ihrer Salze (Sulfate, Chloride, Bromide) verhältnismässig beständig. Die Verbindungen der Benzolreihe sind im Gegensatz zu jenen der Naphthalinreihe leicht wasserlöslich, mit steigender Molekülgrösse nimmt ihre Löslichkeit indessen wesentlich ab. Mit wenigen Ausnahmen [5] konnten sie bis jetzt auf anderem Wege nicht dargestellt werden. Ihre Reineckate (Salze des Anions $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^\ominus$) sind alle praktisch wasserunlöslich.

Experimentelles. – Im Interesse einer kurzen Fassung sind die dargestellten Verbindungen unter Verzicht der Beschreibung präparativer Einzelheiten in einer Tabelle zusammengestellt. Die «allgemeinen Angaben» sollten jedoch die Reproduktion unserer Versuche ohne weiteres ermöglichen⁶⁾.

Allgemeine präparative Angaben. Eine bei -5 bis 0°C frisch hergestellte Lösung (oder Suspension) von 0,1 Mol Chinon in 40 ml 70-proz. Schwefelsäure wird unter gutem Rühren mit 0,105 Mol Thioäther versetzt und solange bei ca. $+5^\circ$ gehalten, bis eine Probe in Wasser klar und farblos löslich ist. Danach werden unter guter Kühlung 100 ml Wasser derart eingetropft, dass 10° nicht überschritten werden. Das Gemisch wird, nachdem es gegebenenfalls durch Ausäthern von geringen Mengen überschüssigen Thioäthers befreit worden ist, mit ca. 30-proz. Natronlauge neutralisiert (10° sollen dabei nicht überschritten werden) und mit 100 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach einigen Stunden Rühren in der Kälte kristallisiert das Chlorid der Sulfoniumverbindung aus (Ausbeuten um 90% der Theorie). Die Abscheidung besonders leicht löslicher Sulfoniumchloride wird durch Zugabe von ca. 20% des Volumens an Kochsalz begünstigt.

Die Rohprodukte können durch Umkristallisieren aus Salzsäure-Äthanol-Gemischen oder durch Lösen in Methanol-Wasser und Versetzen mit Salzsäure (bzw. Brom- oder Jodwasserstoffsäure) gereinigt werden. In einigen Fällen lässt sich die Sulfoniumverbindung auch als verhältnismässig schwer lösliches Sulfat durch Einrühren des Reaktionsgemisches in Eiswasser abscheiden und durch nachträgliches Umkristallisieren aus verd. alkoholisch-wässriger Salzsäure als reines Chlorid gewinnen.

Schliesslich kann die Sulfoniumverbindung nahezu quantitativ direkt aus der verdünnten schwefelsauren Lösung durch Versetzen mit einer frisch bereiteten *Reinecke*-Salz-Lösung als Reineckat ausgefällt werden.

Redox-Titration. Titriert wurde eine ca. 0,1M Lösung von Benzochinon in 70-proz. H_2SO_4 mit einer 1M äthanolischen Lösung von Diäthylsulfid bei 0° an einer Messkette Platin gegen $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (70-proz.)-Bezugselektrode. Die Titrationen der Lösungen in Phosphorsäure und Eisessig wurden auf analoge Weise bei 20° durchgeführt.

NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen der Tabelle (δ -Werte in ppm, Tetramethylsilan als interner Standard). Nr. 1 (D_2O): 3,32 (s, 6H, $-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2$); 6,95–7,30 (m, 3H arom.). Nr. 9

⁶⁾ Einzelheiten der Synthesen sind auch der Patentschrift [3] zu entnehmen.

(D₂O): 2,5 (m, 4H, —CH₂—CH₂—); 3,9 (m, 4H, —CH₂— $\overset{\oplus}{S}$ —CH₂—); 6,9–7,2 (m, 3H arom.). Nr. 13 (D₂O): 1,45 (t, 6H, 2CH₃); 2,85 (s, 3H, —CH₃ arom.); 3,85 (q, 4H, 2 —CH₂—); 7,11 (s, 1H arom.); 7,21 (s, 1H arom.). Nr. 16 (D₂O): 2,4 (m, 4H —CH₂—CH₂—); 3,8 (m, 4H —CH₂— $\overset{\oplus}{S}$ —CH₂—); 6,67 (s, 1H arom.); 7,09 (s, 1H arom.); 7,48 (s, 5H arom.). Nr. 17 (CDCl₃): 1,32 (t, 6H, —CH₂CH₃, J = 7 Hz); 3,73 (q, 4H —CH₂—CH₃, J = 7 Hz); 3,90 (s, 3H, —O—CH₃); 7,03 (d, 1H, arom., J = 2,3 Hz); 7,08 (d, 1H arom., J = 2,3 Hz); 8,65 (s, 2H Pikrat); 9,62 (s, 2H, —OH).

Herrn Dr. G. Schetty danke ich für die stetige Förderung dieser Arbeit, sowie für interessante Diskussionen.

Die Mikroanalysen verdanken wir unserer Abteilung für Elementaranalyse (Leitung Herr Dr. H. Wagner) und die NMR.-Spektren, sowie teilweise deren Interpretation den Herren Dr. H. Sauter und Dr. K. von Bredow der Abteilung Spektroskopie (Leitung Herr Dr. H. Fritz).

LITERATURVERZEICHNIS

- [2] Vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, Thieme Verlag, Stuttgart 1925.
 [1] Y. Ogata et al., Tetrahedron 25, 2715 (1969); Belg. Pat. 667 985 vom 6. 8. 1965 (Bayer).
 [3] Belg. Pat. 740 313 vom 15. 4. 1970, Prior. Schweiz 15. 10. 1968 (GEIGY).
 [4] H. Bosshard, M. E. Baumann & G. Schetty, Helv. 53, 1271 (1970).
 [5] S. Uhai & K. Hirose, Chem. pharmaceut. Bull. 16, 195 (1968).

6. Die Umsetzung protonierter Alkene mit Thioäthern: Eine neue Methode zur Darstellung von Sulfoniumverbindungen

von H. Bosshard

CIBA-GEIGY AG, Zentrale Forschung, R-1061.417, CH-4002 Basel

(30. X. 71)

Summary. Thioethers reacted with protonated alkenes yield quantitatively alkylsulfonium salts. The rate of the reaction is dependent on the proton activity of the medium and characterized by a maximum which is determined by the protonation of the nucleophile (thioether). The reaction is following the rule of Markownikoff.

Nachdem gezeigt worden ist, dass sich Chinone in starken Säuren mit Thioäthern zu Dihydroxyarylsulfonium-Verbindungen umsetzen lassen und daraus abgeleitet wurde, dass die Réaktion über die aus den protonierten Chinonen entstandenen Carbenium-Ionen verläuft [1], lag es nahe, in analoger Weise die bei der Protonierung von Alkenen gebildeten Carbenium-Ionen durch Addition von Thioäthern unter Ausbildung von Sulfoniumsalzen zu stabilisieren. Damit sollte einerseits eine neue Methode zur Darstellung von Dialkylsulfonium-Verbindungen erschlossen werden, die sich von den bisher bekannt gewordenen Verfahren [2] durch eine grössere Anwendungsbreite abhebt. Andererseits sollten die im Gegensatz zu den Chinonen variationsfähigeren und in protischen Mitteln in vielen Fällen stabileren Alkene Versuche ermöglichen, welche Einblicke in den Reaktionsmechanismus geben.

Wie erwartet, lassen sich offenkettige und ringförmige Alkene 1 in stark protischen Mitteln mit Dialkyl- oder Alkyl-aryl-sulfiden 2 mit hohen Ausbeuten in